

## 염기성용액 중의 수은전극에서 o-Cresolphthalexon의 전기화학적 연구

朴鍾民<sup>†</sup> · 姜三祐 · 鄭梨美 · 嚴泰允\* · 鄭奇碩\*

한남대학교 화학과

\*한국원자력연구소

(1990. 10. 23 접수)

### Electrochemical Studies of o-Cresolphthalexon at Mercury Electrode in Alkaline Media

Chong-Min Pak<sup>†</sup>, Sam-Woo Kang, Lee-Mi Do, Tae Yoon Eom\*, and Ki-Suk Jung\*

Department of Chemistry, Han Nam University, Taejeon 300-791, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 301-353, Korea

(Received October 23, 1990)

**요약.** 염기성용액 중의 수은전극에서 o-cresolphthalexon(OCP)의 전기화학적 거동을 직류, 펄스차이 플라로그래피, 정전위 전해 및 순환 전압전류법으로 조사하였다. OCP는 NaCl 지지전해질에서 1전자 2단계 환원반응을 하였으며, 반파전위는 pH에 따라 변화하였다. 순환 전압전류법에 따라 고찰한 결과 첫번째 1전자 환원반응 뒤에 형성된 라디칼은 이합체화 반응을 하였으며, 표준 속도상수는  $3.27 \times 10^{-2}$  cm/sec로 가역반응을 나타냈다. 두번째 환원반응은 전자전이반응에 이어 생성된 carbanion의 빠른 양성자화 첨가반응으로 비가역적 거동을 나타냈다. OCP의 농도( $<1 \times 10^{-4}$  M)가 낮은 경우 흡착현상이 현저하게 일어났으며, -1.85 V에서 정전위 전해시 전해시간이 증가함에 따라 OCP의 자주색은 점점 없어져서 무색이 되었으며, 최종생성물은 전기적으로 불활성이 되었다. 따라서 OCP의 단계적인 전극반응은 ECEC 메카니즘으로 제안된다.

**ABSTRACT.** The reduction mechanism at a mercury electrode of o-cresolphthalexon(OCP) in strongly alkaline supporting electrolytes has been investigated by several electrochemical techniques. The radical formed after first one electron reduction uptake, dimerizes. The result of cyclic voltammetric investigation demonstrated the reversible nature of the electron transfer and standard rate constant was  $3.27 \times 10^{-2}$  cm/sec. The apparent irreversible behavior of the second wave is a result of the existence of a fast protonation following the second electron transfer. At low concentration of OCP( $<1 \times 10^{-4}$  M), cathodic current were remarkably adsorptive properties. Prolonged electrolysis was carried out at controlled potential of -1.85 V, original violet color of the solution becomes progressively weaker, and then colorless solution. The final product of an exhaustive electrolysis is electro-inactive. The appearance of four steps may be explained by the fact that the reduction of OCP elucidated ECEC mechanism.

### 서론

분광학적인 방법에 의한 금속의 미량분석에 착화제로 널리 사용되고 있는 triphenylmethane 염료의 전기화학적 거동에 관한 연구는 그다지 많지 않으며, 대부분의 경우 플라포그래피에 의한 연구 보고들이 다.

Veber 등<sup>1</sup>은 중성용액에서 xylenol orange의 카

르보닐기가 적하수은전극에서 1전자 2단계로 환원되며, 첫번째 환원파는 염료 라디칼이 형성되는 가역반응이고, 두번째 환원파는 OH<sup>-</sup> 이온이 형성되는 비가역반응이라 하였다. 또한, 환원파의 반파전위는 pH와 염료분자의 불균등화반응에 의해 영향을 받는다고 하였다. Boodts 등<sup>2,3</sup>은 중성 또는 알칼리성 지지전해질에서 chromazrol S 및 eriochrome azurol

B의 전극반응은 단계적인 환원반응으로 첫번째 환원반응결과 생성된 라디칼은 이합체화 현상이 일어난다고 하였다.

Sluyters 등<sup>4</sup>은  $\text{NaClO}_4\text{-HClO}_4$  지지전해질에서 eriochrome cyanide R의 전극반응은 극대현상이 일어나며 첫번째 반응결과 형성된 라디칼은 불균등화반응이 일어나며, 강한 흡착성을 나타낸다고 하였다. 또한 두번째 환원반응의 비가역적 거동은 전자전이반응에 이은 화학반응을 수반하기 때문이라고 보고하였다. Casnyl 등<sup>5</sup>은 산성용액에서 pyrocathocol violet은 적하수은전극에서 2전자 1단계 가역반응이며, pH 6.5 이상에서 두 개의 환원파로 나누어진다고 보고하였다.

본 연구에서는 triphenylmethane 염료의 일종인 o-cresolphthalexon(OCP)의 전기화학적 거동을 직류, 펄스차이 플라로그래피, 순환 전압전류법, 정전위 전해법 및 자외선-가시광선 분광법으로 살펴보았으며, OCP의 전극반응 메커니즘을 규명하였다.

## 실 험

**시약.** OCP는 Sigma의 특급시약을 사용하였으며, 일정량을 평량하여 NaOH로 용해시킨 뒤 증류수로 희석하여 만들었다. 측정용액의 pH는 Clark-Lubs 완충용액으로 조절하였으며, 0.1M NaCl을 지지전해질로 사용하였다.

**기기.** 직류 및 펄스차이 플라로그래피는 EG & G PAR 303A Static Mercury Dropping Electrode (SMDE)와 PAR 174A Polarographic Analyzer를 사용하였으며, PAR RE0074 X-Y 기록계로 기록하였다. 순환 전압전류법은 Tacussel PRG-5 정전위 장치에 Tacussel GSTP-3 신호발생장치에 연결하고, Tacussel CPR-3B 전해용기에 실험용액을 넣은 후 일정한 전압을 전극에 걸어주었다. 전압전류곡선은 주사속도가 저속(0.01~0.3 V/sec)일 경우 Hewlett Packard 7015 X-Y 기록계로 기록하였으며, 고속(0.2~200 V/sec)에서는 Tektronix 2430 Digital Oscilloscope를 사용하여 전압전류곡선을 얻은 뒤에 Hewlett Packard 7015 X-Y 기록계로 기록하였다. 정전위 전해실험에서는 PAR 173/176 Potentiostat/Current Follower 장치에 PAR 178 Electrometer Probe를 연결하여 일정전위를 유지시키고, PAR 377

Synchronous Stirring Moter로 전해용액을 저어주면서 전해하였다.

**전극 및 장치.** 플라로그래피 및 순환 전압전류법에서 사용한 전극은 iR drop을 자동 보상하기 위하여 3전극 방식을 사용하였다. 플라로그래피에서는 PAR GO199 적하수은전극(dropping mercury electrode, DME)을 작업전극으로, 백금선을 대조전극으로, PAR GO159 은-염화은(Ag/AgCl) 전극을 기준전극으로 사용하였다. 순환 전압전류법의 경우 Methrohm EA 290 매달린 수은방울전극(hanging mercury dropping electrode, SMDE)를 작업전극으로, Tacussel PT 2 백금선을 대조전극으로, Tacussel 포화 카로멜전극의 KCl 용액 대신 포화 NaCl 용액을 채워서 기준전극으로 사용하였다. 정전위 전해에서는 고인수은전극(mercury pool electrode, MPE)을 작업전극으로, 백금선을 대용전극으로, 은-염화은전극을 기준전극으로 사용하였다.

전해하기 전에 용존되어 있는 미량의 산소를 제거하기 위하여 바나듐염(II) 용액을 통과시킨 순도 높은 아르곤 기체를 전해용액에 통과시켰으며, 전해시에는 전해용액 위에 주입시켜 공기 중의 산소 유입을 방지하였다.

## 결과 및 고찰

**직류 및 펄스차이 플라로그래피.** Clark-Lubs 완충용액으로 전해용액의 pH를 조절하고, 0.1M NaCl 지지전해질에서 OCP의 직류 및 펄스차이 플라로그래피를 얻었다. 환원파의 반파전위는 pH 4 이상에서 재현성이 있었으나, pH 4 이하에서는 낮은 용해도에 기인하여 재현성이 없었다. pH 10에서 대표적인 플라로그래피는 Fig. 1과 같이 2개의 환원파( $E_p^1 = -0.97\text{ V}$ ,  $E_p^2 = -1.43\text{ V}$ )가 나타났으며, triphenylmethane 염료의 일종인 eriochrome cyanide R과 같은 전류극대현상(current maxima)은 나타나지 않았다<sup>4</sup>.

pH 1.6~12의 범위에서 pH 변화에 대한 첫번째 환원파(I)의 반파전위 및 환원봉우리 전위( $E_p = E_{1/2} \pm \Delta E$ )의 변화는 크게 4영역으로 구분되었다. pH 6 이하에서 반파전위는 30 mV/pH의 기울기로 음전위 이동하였으며, 6 < pH < 7의 범위에서는 거의 일정하였다. 7 < pH < 9.5의 범위에서는 80 mV/pH의

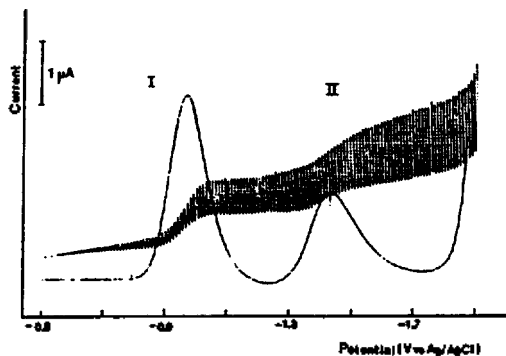


Fig. 1. DC & DP polarograms of OCP. 0.1M NaCl, pH 10(Clark-Lubs buffer),  $[OCP]=3.2 \times 10^{-4} M$ .

Table 1. Logarithmic analysis of the first reduction wave for OCP

pH	Reciprocal slope $\Delta E/\Delta\{\log[i/i_d - i]\}$	pH	Reciprocal slope $\Delta E/\Delta\{\log[i/i_d - i]\}$
6.19	0.033	9.01	0.055
6.59	0.038	9.13	0.051
6.98	0.040	9.74	0.058
7.35	0.043	10.09	0.060
7.84	0.045	10.65	0.060
8.23	0.048	11.25	0.063
8.61	0.050	11.71	0.070

크기로 음전위 이동 하였으며,  $9.5 < \text{pH} < 12$ 의 범위에서는 반파전위가 거의 일정하였다. 두번째 환원파(II)는 pH 6 이하에서는 나타나지 않았으며, pH 6 이상인 경우 거의 일정한 반파전위(-1.43 V)를 나타냈다.

직류 폴라로그래에서 pH 변화에 대한 첫번째 환원파의 logarithmic analysis( $-E_{dmc}$  vs.  $\log i/i_p$ )는 Table 1과 같다. pH가 증가할수록 직선의 기울기는 가역적인 1전자 환원반응의 59 mV에 가까웠으며,  $9 < \text{pH} < 11$ 인 범위에서 거의 일정한 기울기(60 mV)를 나타냈다. 또한 Tome's test( $E_{3/4} - E_{1/4}$ ) 결과<sup>6</sup> 60 mV를 나타내므로 가역적 거동을 나타내는 pH 10을 적합한 실험조건으로 선정하였다. 두번째 환원반응은 이 범위에서 기울기가 100 mV이었으며, Tome's test의 결과 105 mV이므로 비가역적 환원반응임을 나타냈다.

OCP의 농도가 증가( $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} M$ )함에 따라 첫번째 및 두번째 환원 봉우리전류의 크기는

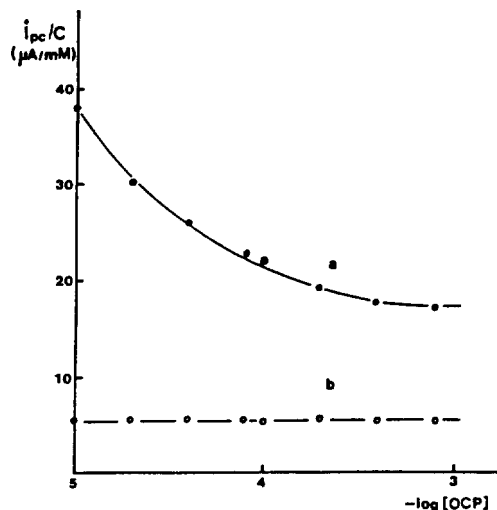


Fig. 2.  $i_{pc}/C$  vs.  $-\log[OCP]$  for the first wave(a) and the second wave(b) of OCP. 0.1M NaCl, pH 10 (Clark-Lubs buffer), HMDE=1.39 mm<sup>2</sup>, scan rate=100 mV/sec.

증가하여 확산전류임을 나타냈고, 그 크기는  $i_d^I > i_d^{II}$ ,  $i_p^I > i_p^{II}$ 이었다. 농도변화에 대한 환원 봉우리전류의 비( $i_{pc}/C$ )는 첫번째 환원파의 경우 OCP의 농도가 증가할수록 감소하여  $4 \times 10^{-4} M$  이상에서 거의 일정한 값을 나타내는 반면, 두번째 환원파의  $i_{pc}^II/C$ 는 거의 일정한 값을 나타냈다(Fig. 2). 이같은 결과는 첫번째 환원반응이 전자전이반응 이외에도 화학반응을 수반하는 것으로 생각되며, 첫번째 환원반응 결과 전극표면에서 전기적으로 활성을 띤 화학종의 농도가 감소하므로 두번째 환원파의 봉우리전류가 감소하는 것으로 생각된다. OCP의 농도가  $4.0 \times 10^{-4} M$ 인 경우 Ilkovic식<sup>7</sup>에 의한 첫번째 환원반응의 확산계수는  $3.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었으며, chromazurol S의 값( $D=3.53 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )과 거의 유사하였다<sup>2</sup>.

또한, pH 10 일 때  $10 \sim 35^\circ\text{C}$ 의 범위에서 온도변화에 대한 확산전류의 크기는 온도가 증가할수록 증가하였으며, 온도계수( $2.303/\Delta T \log i_2/i_1$ )는 첫번째 및 두번째 환원파의 경우 1.6 및 1.2%/°C를 나타내어 확산 지배적인 특성을 나타냈다<sup>8</sup>.

정전위 전해 및 자외선-가시광선 스펙트럼. 지지전해질 0.1M NaCl을 사용하여 pH 10에서  $3.2 \times 10^{-4} M$  OCP를 정전위 전해하였다. 전해전위는 직류

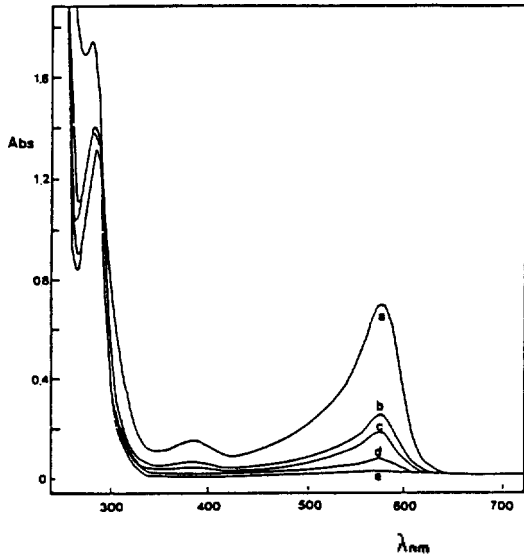


Fig. 3. Absorption curves for OCP at different electrolysis times. 0.1 M NaCl, pH 10(Clark-Lubs buffer), [OCP]= $3.2 \times 10^{-4}$  M. a) 0 min, b) 32 min, c) 48 min, d) 89 min, e) 167 min.

플라로그래에서 2개의 환원파가 plateau를 나타내는 -1.20 및 -1.85 V를 선정하였으며, 일정시간 전해한 뒤에 얻어진 생성물의 플라로그래와 자외선-가시광선 스펙트럼을 측정하였다.

-1.20 V에서 전해하였을 때 전해시간이 증가함에 따라 OCP의 자주색은 다소 옅어졌으며, -1.85 V에서는 전해용액의 색이 점점 옅어져서 170분 정도 경과된 후에 거의 무색인 용액이 되었다. 일정시간 정전위 전해한 뒤에 얻은 생성물의 자외선-가시광선 스펙트럼은 전해시간이 증가할수록 390 nm와 575 nm에서 나타나는 OCP의 흡광도는 감소하여 소멸하였다(Fig. 3). 이와 같은 특성은 가시광선 영역의 conjugated system이 환원되어 흡광도가 감소하는 hypochromic 효과가 일어나는 것으로 생각된다. -1.20 V에서 일정시간 전해하여 얻어진 플라로그래에서는 첫번째 1전자 환원반응 뒤에 생성된 생성물의 산화반응에 해당하는 산화파를 얻었다. -1.85 V에서는 전해시간이 증가함에 따라 첫번째 및 두번째 환원파의 확산전류는 거의 같은 비율로 감소하였으며, 충분한 시간이 지난 뒤에 얻어진 생성물은 전기적으로 불활성이 되었다.

순환 전압전류곡선. 전위 주사방향을 -1.3 및

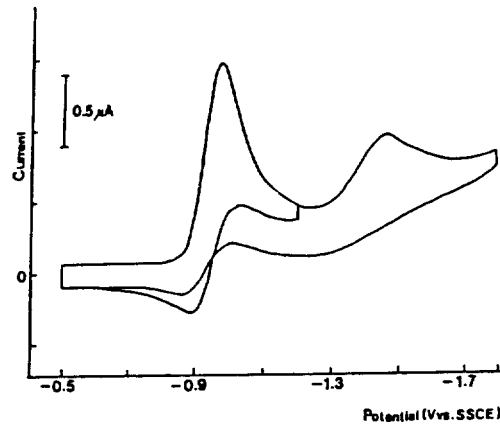


Fig. 4. Cyclic voltammograms of  $3.2 \times 10^{-4}$  M OCP. 0.1 M NaCl, pH 10(Clark-Lubs buffer),  $T=25^\circ\text{C}$ , HMDE = 1.39 mm<sup>2</sup>, scan rate = 2007 mV/sec.

-1.8 V에서 양전위로 바꾸었을 때 OCP의 순환 전압전류곡선은 Fig. 4와 같다. 첫번째 환원파의 경우  $E_p^I - E_{p/2}^I = 55 \sim 60$  mV 및  $E_p^I - E_{1/2}^I = 25 \sim 30$  mV 이었으며, 두번째 환원파의 경우  $E_p^{II} - E_{p/2}^{II} = 85 \sim 100$  mV 및  $E_p^{II} - E_{1/2}^{II} = 25 \sim 30$  mV를 나타내었다. 이와 같은 결과는 Nicholson의 기준<sup>9,10</sup>에 따라 첫번째 환원파는 가역성을 나타내며, 두번째 환원파는 비가역성을 나타내었으며 직류 플라로그래의 실험결과와 일치하였다.

첫번째 산화-환원반응에서 주사속도 변화에 따른 OCP의 순환 전압전류곡선은 주사속도가 느린 경우 (<0.5 V/sec)에서는  $\Delta E_p$ 는 60 mV를 나타냈으며,  $i_{pa}/i_{pc}$ 는 1보다 작은 값을 나타냈다. 반면 주사속도가 빠른 경우 ( $\geq 0.5$  V/sec)에서  $\Delta E_p$ 는 점점 증가하였으며,  $i_{pa}/i_{pc}$ 의 값은 거의 1에 가까웠다. 또한, 주사속도가 느린 경우 (<0.5 V/sec)에서  $V^{1/2}$ 에 대한  $i_p/V^{1/2}$ 을 도시한 결과는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 주사속도가 증가 할 수록 전류함수는 지수함수적으로 감소하였으며, 주사속도가 빠른 경우(0.5~8 V/sec)에서는 일정한 상수를 나타냈다. 이같은 실험 결과로부터 첫번째 1전자 환원반응은 순환 전압전류법 time scale에서 유사가역적 거동으로 생각되며, 1전자 환원반응에 이어 화학반응이 일어난다고 생각된다.

가역 또는 비가역 전극반응에서 Nicholson이 제안<sup>10</sup>한 표준 속도상수는  $\psi = \nu^2 K_1 \pi^{1/2} a^{1/2} D_p^{1/2}$ 과 같다. 여

기서  $r$ 는  $(D_0/D_R)^{1/2}$ ,  $\alpha$ 는 전이계수,  $a$ 는  $nF_0/RT$ ,  $\psi$ 는  $E_{pa} - E_{pc}$ 의 함수이며,  $\log\psi$ 와  $n\Delta E_p$ 의 상관관계로부터 표준 속도상수를 구할 수 있다. 주사속도가 1 V/sec일 때  $3.2 \times 10^{-4} M$  OCP의 표준 속도상수는  $3.27 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ 이므로 OCP의 첫번째 환원반응은 가역적 거동을 나타내었다.

$1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} M$ 의 OCP 농도에서 주사속도 변화(0.2~8 V/sec)에 대한  $i_{pc}^0/C_0^*$ 의 값은 Table 2와 같다. 즉, 주사속도가 일정할 때 OCP의 농도가 증가할수록  $i_{pc}^0/C_0^*$ 의 값은 감소하였으므로 농도가 증가함에 따라 전체전류(total current)에서 흡착전류의 비가 감소하는 것으로 생각된다. 또한, 일정한 OCP의 농도에서 주사속도가 증가할수록  $i_{pc}^0/C_0^*$ 는 증가하였는데 이는 전극 주위의 반응물의 부족 현상으로 인하여 흡착전류의 비가 증가하는 것으로 생각된다<sup>11</sup>.

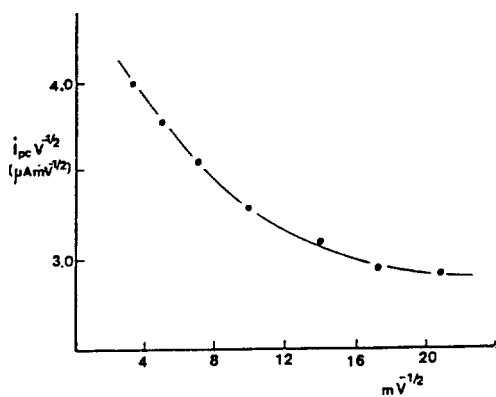


Fig. 5. Plots of  $i_{pc}/V^{1/2}$  vs.  $V^{1/2}$  for OCP. 0.1 M NaCl, pH 10(Clark-Lubs buffer),  $T=25^\circ\text{C}$ , HMDE=1.39 mm<sup>2</sup>, [OCP]= $3.2 \times 10^{-4} M$ .

Wopshall 등<sup>12</sup>은 순환 전압전류곡선에서 가역반응인 경우 이론적인 봉우리전류를  $[\psi(at)]_p = 0.4463 = i_p/nFAC_0^*(nF/RT)^{1/2} V^{1/2} D_0^{1/2}$ 와 같이 나타냈다. 위 식에서  $[\psi(at)]_p/0.4463$ 를  $V^{1/2}$ 에 따라 도시하면 확산 지배적인 가역반응인 경우 수평선이 얻어진다. OCP의 농도변화에 따른  $[\psi(at)]_p/0.4463$  값을 주사속도 변화에 따라 도시한 결과는 Fig. 6과 같이 OCP의 농도가  $1 \times 10^{-4} M$ 인 경우 거의 수평선을 나타내므로 가역적 반응으로 생각되며,  $1 \times 10^{-4} M$ 보다 낮은 경우 흡착효과로 인하여 주사속도 변화에 대한  $[\psi(at)]_p/0.4463$ 의 값이 증가하는 것으로 생각된다.

OCP의 단계적인 환원반응에서 두번째 환원과의

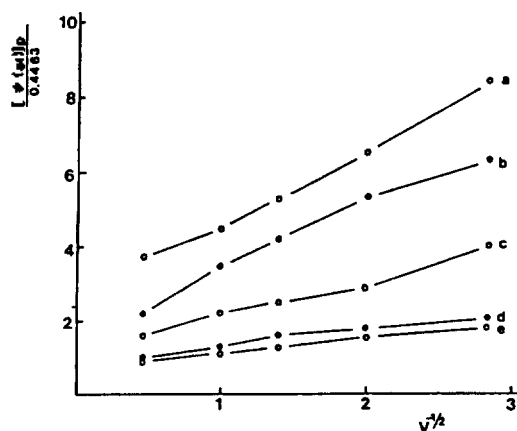


Fig. 6. Plots of  $[\psi(at)]_p/0.4463$  as a function of scan rate. 0.1 M NaCl, pH 10(Clark-Lubs buffer), HMDE=1.39 mm<sup>2</sup>. a)  $1.0 \times 10^{-5} M$  OCP, b)  $2.0 \times 10^{-5} M$  OCP, c)  $4.0 \times 10^{-5} M$  OCP, d)  $8.0 \times 10^{-5} M$  OCP, e)  $1.0 \times 10^{-4} M$  OCP.

Table 2.  $i_{pc}^0/C_0^*$  values at different OCP concentration and scan rates

[OCP], M	$i_{pc}^0/C_0^*$				
	0.2 V/sec	1 V/sec	2 V/sec	4 V/sec	8 V/sec
$1.0 \times 10^{-5}$	0.031	0.093	0.143	0.310	0.445
$2.0 \times 10^{-5}$	0.023	0.067	0.110	0.205	0.350
$4.0 \times 10^{-5}$	0.013	0.042	0.067	0.123	0.213
$8.0 \times 10^{-5}$	$8.13 \times 10^{-3}$	$2.43 \times 10^{-2}$	$3.75 \times 10^{-2}$	$6.78 \times 10^{-2}$	0.109
$1.0 \times 10^{-4}$	$7.50 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-2}$	$3.34 \times 10^{-2}$	$5.79 \times 10^{-2}$	$9.60 \times 10^{-2}$
$2.0 \times 10^{-4}$	$5.02 \times 10^{-3}$	$1.09 \times 10^{-2}$	$2.10 \times 10^{-2}$	$3.80 \times 10^{-2}$	$5.74 \times 10^{-2}$
$4.0 \times 10^{-4}$	$4.75 \times 10^{-3}$	$1.13 \times 10^{-3}$	$1.65 \times 10^{-2}$	$2.65 \times 10^{-2}$	$3.56 \times 10^{-2}$
$1.0 \times 10^{-3}$	$3.90 \times 10^{-3}$	$4.05 \times 10^{-3}$	$6.36 \times 10^{-3}$	$9.13 \times 10^{-3}$	$1.33 \times 10^{-2}$

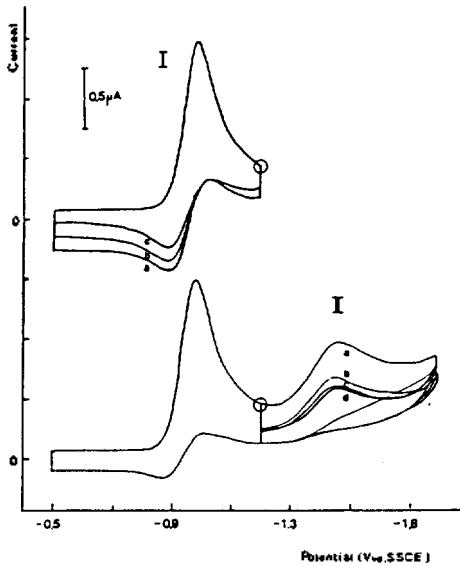


Fig. 7. Cyclic voltammograms for OCP on the different standing periods at  $-1.2\text{ V vs. SSCE}$ .  $0.1\text{ M NaCl}$ ,  $\text{pH } 10$  (Clark-Lubs buffer),  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{HMDE}=1.39\text{ mm}^2$ , scan rate  $=200\text{ mV/sec}$ ,  $[\text{OCP}]=3.2 \times 10^{-4}\text{ M}$ . a) 0 sec, b) 30 sec, c) 120 sec, d) 180 sec.

봉우리전류( $i_p^{\text{II}}$ )는 첫번째 환원파의 봉우리전류( $i_p^{\text{I}}$ )보다 항상 작은 값을 나타냈으며, 이와 같은 실험 결과는 1전자 환원반응 뒤에 형성된 라디칼의 이합체화 반응으로 예상된다<sup>12,13</sup>.

이합체화 반응을 조사하기 위하여 전위 주사방향을  $-1.2\text{ V}$ 에서 양전위로 바뀐 뒤 standing time을 변화시켜 얻은 순환 전압전류곡선은 Fig. 7-I와 같으며,  $-1.2\text{ V}$ 에서 전위주사를 멈춘 뒤 standing time의 변화에 따라 얻어진 순환 전압전류곡선은 Fig. 7-II와 같다. 첫번째 산화반응(I)은 standing time이 증가함에 따라 산화 봉우리전류는 감소하였으며, 두번째 환원파(II)에서도 환원 봉우리전류는 감소하였다. 따라서 1전자 전이반응으로 환원된 OCP는 라디칼을 형성한 뒤 이합체화 반응이 일어나므로  $i_p^{\text{I}} > i_p^{\text{II}}$  및  $i_p^{\text{I}} > i_p^{\text{II}}$ 로 생각되며, Boodts 등<sup>2</sup>, Gao 등<sup>11</sup>이 보고한 triphenylmethane 염료의 연구 결과와도 일치한다.

**결 론**

수용액에서 lactone형(I)과 quinone형(II)으로 존

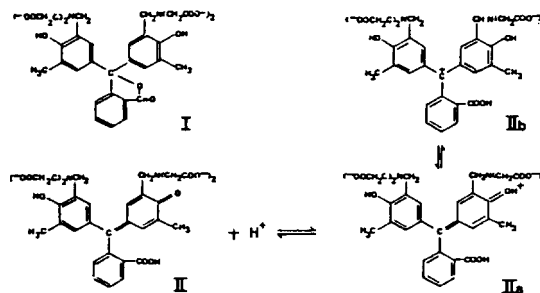
재하는 OCP는 zwitter ion으로 적하수은전극에서 quinone 형태만이 환원되며<sup>14</sup>, 염기성 용액에서 전기적으로 활성을 띠는 벤젠고리의 카르보닐기로 제안된다. 또한, 다른 triphenylmethane 염료<sup>2,3</sup>에서와 같이 첫번째 환원파의 반과전위가  $80\text{ mV/pH}$ 의 크기로 음전위 이동하는 것으로 보아  $7 < \text{pH} < 10$ 의 범위에서  $\text{OCPOH}^+$ 가 II<sub>a</sub>와 II<sub>b</sub>의 혼성구조로 존재하는 것으로 생각된다.

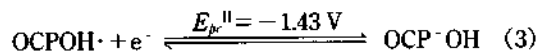
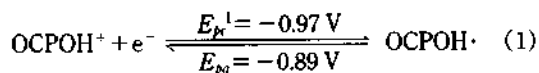
첫번째 환원반응은 순환 전압전류곡선으로부터 얻은 속도상수의 크기 및 산화-환원 봉우리전류의 비로부터 가역적 거동을 나타냈으며,  $-1.2\text{ V}$ 에서 정전위 전제한 뒤 얻은 생성물의 산화-환원 반과전위가 일치하고, 직류 폴라로그래프로부터 얻은 기울기가  $59\text{ mV}$ 이므로 가역적 반응으로 생각된다. 또한, standing time이 증가할수록  $i_{p1}$ 와  $i_{p2}$ 가 감소하므로 1전자 환원반응결과 생성된 라디칼이 이합체화 되는 것으로 생각된다.

두번째 환원반응은 직류 폴라로그래프에서 기울기가  $100\text{ mV}$ 이며, 봉우리전류 및 확산전류의 크기가 첫번째 환원파의 경우보다 작고, 환원파에 대한 산화파가 거의 나타나지 않으므로 전자전이 반응에 이은 carbanion의 빠른 양성자화 첨가반응이 일어나는 비가역적 반응으로 생각된다<sup>14,15</sup>.

또한  $-1.85\text{ V}$ 에서 정전위 전제시간이 증가함에 따라 OCP의 자주색은 점점 없어져서 무색이 되었으며, 자외선-가시광선 스펙트럼에서 hypochromic 효과가 일어나므로 본 연구에서 제안한 메카니즘을 뒷받침 해준다.

따라서 OCP의 단계적인 전극반응은 다음과 같은 ECEC 메카니즘으로 제안되며, 식 (1) 및 (2)는 첫번째 환원파에 해당하고, (3)과 (4)는 두번째 환원파에 해당된다.





본 연구는 1989년도 문교부 기초과학 학술연구 조성비에 의해 이루어진 결과의 일부이며, 문교부 당국에 깊은 감사를 드립니다.

#### 인 용 문 헌

1. M. Veber and L. J. Csanyi, *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 419(1979).
2. J. F. C. Boodts, *et al.*, *ibid.*, **149**, 139(1983).
3. J. F. C. Boodts, *et al.*, *ibid.*, **139**, 143(1982).
4. Sluyters, *et al.*, *ibid.*, **105**, 189(1979).
5. Casnyl, *et al.*, *ibid.*, **124**, 221(1981).
6. J. Tomes, *Collect Czech. Chem. Commun.*, **9**, 12, 81 and 150(1937).
7. D. Ilkovic, *ibid.*, **6**, 498(1934).
8. L. Meites, "Polarographic Techniques", Interscience, New York, 1964.
9. R. S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706(1964).
10. R. S. Nicholson, *ibid.*, **37**, 1351(1965).
11. X. X. Gao and Z. Wang, *Sci. Sin. Ser. B.*, **31**(3), 281(1988).
12. R. H. Wopshall and I. Shain, *Anal. Chem.*, **39**, 1514(1967).
13. E. I. Onstott, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3773(1952).
14. F. A. Carey and R. J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry" Chap. 8, Marcel Dekker, New York, 1974.
15. I. M. Kolthoff, D. J. Lehmiche, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1879(1948).